

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Seok KIM et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: July 11, 2003

Examiner:

For: ELECTROLYTE OF LITHIUM-SULFUR BATTERIES AND LITHIUM-SULFUR
BATTERIES COMPRISING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

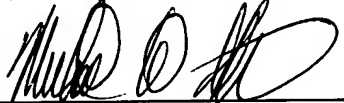
Korean Patent Application No(s). 2002-40707

Filed: July 12, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 
Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: July 11, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

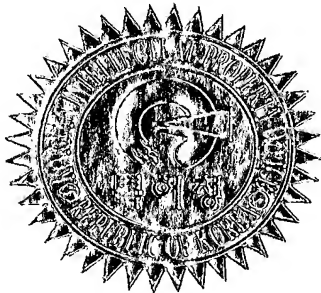
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0040707
Application Number

출원년월일 : 2002년 07월 12일
Date of Application JUL 12, 2002

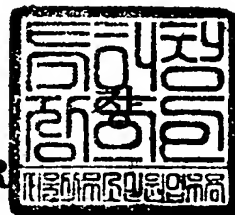
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 03 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【제출원자】	특허청장
	2002.07.12
【발명의 명칭】	리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지
【발명의 영문명칭】	AN ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES AND LITHIUM-SULFUR BATTERIES COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김석
【성명의 영문표기】	KIM, SEOK
【주민등록번호】	700717-1010611
【우편번호】	407-063
【주소】	인천광역시 계양구 작전3동 현광아파트 103동 706호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정용주
【성명의 영문표기】	JUNG, YONG JU
【주민등록번호】	680501-1657714
【우편번호】	442-813
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 1032-1 103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김잔디
【성명의 영문표기】	KIM, JAN DEE

【주민등록번호】	760304-2574729		
【우편번호】	131-821		
【주소】	서울특별시 중랑구 면목5동 153-4		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	12	면	12,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	24	항	877,000 원
【합계】	918,000 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트 및 유기 양이온을 가지는 솔트를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다. 상기 리튬 솔트로는 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(퍼플루오로에틸 설퍼닐)이미드 (EMIBeti), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (BMIPF₆) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

【대표도】

도 2

【색인어】

리튬 솔트, 유기양이온, 전해질, 리튬설퍼전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지{AN ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES AND LITHIUM-SULFUR BATTERIES COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지의 사시도이다.

도 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 셀의 사이클 횟수에 따른 수명 특성을 보인 도면이다.

도 3은 실시예 1, 2 및 비교예 1의 테스트 셀의 에너지 밀도를 보인 도면이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전지 용량, 고율, 수명, 저온 특성과 같은 전기화학적 특성이 우수한 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

<7> 휴대 전자기기의 발전으로 가볍고 고용량의 이차 전지에 대한 요구가 갈수록 높아지고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 여러 이차 전지들 중에 황계 물질을 양극 재료로 사용하는 리튬-설퍼 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<8> 리튬-설퍼 전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur linkage)을 가지는 황계 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 리튬-설퍼 전지는 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<9> 리튬-설퍼 전지는 현재까지 개발되고 있는 전지중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망하다. 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830 mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675 mAh/g이기 때문이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

<10> 그러나 아직 리튬 설퍼 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬 설퍼 전지가 상용화될 수 없는 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아 극히 낮은 전지 용량을 나타낸다는 것이다.

<11> 또한, 산화환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화되고, 적절한 전해액을 선택하지 못했을 경우 황의 환원물질인 리튬설퍼라이드(Li_2S)가 석출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

<12> 미국특허 제6,030,720호에서는 주용매가 $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ (여기에서 n 은 2 내지 10이고, R_1 및 R_2 는 알킬 또는 알콕시 그룹), 공용매는 도너 넘버(donor number)가 15 이상인 혼합 용매를 사용한다. 또한, 크라운 에테르(crown ether), 크립텐드(cryptand), 도

너 용매 중 적어도 하나를 포함하는 용매를 포함하는 액체 전해액을 사용하며, 이 전해액은 방전된 후 결과적으로 캐소라이트(catholyte)가 되는 전해액이다. 그러나 이러한 전해액을 사용하여도 리튬-설퍼 전지의 용량, 고율 특성 또는 수명 특성은 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

<13> 현재 리튬 이온 전지에 사용되기 위한 전해액 성분으로 높은 이온 전도도와 함께 높은 산화전위를 보이는 전해질 솔트(salt)와 유기 용매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이온 전지에서는 주로 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 와 같은 리튬 솔트가 사용되고 있다. 미국 특허 제5,827,602호에는 트리플레이트(triflate), 이미드(imide), 메타이드(methide)계 음이온을 포함하는 리튬 솔트를 사용하는 비수계 전지에 대하여 기재되어 있다.

<14> 그러나 상기와 같은 리튬 이온 전지용 전해액은 리튬 이온 전지에서는 우수한 성능을 보이나 리튬-설퍼 전지에서는 전지 특성이 열화되는 등의 문제가 있어 리튬 이온 전지의 전해액을 리튬-설퍼 전지의 전해액으로 그대로 이용하지 못하고 있다. 이것은 리튬 이온 전지에 주로 사용되는 카보네이트계 전해액에서 폴리설퍼이드의 전기화학 반응이 매우 불안정하기 때문이다. 리튬-설퍼 전지의 전해액으로 사용되기 위해서는 폴리설퍼이드의 전기화학 반응이 안정되게 일어나고 생성된 고농도의 폴리설퍼이드가 용해될 수 있는 전해액의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

<15> 최근 고용량 커패시터나 배터리와 같은 전기 저장 장치에의 응용하기 위해 이미다졸륨(Imidazolium) 양이온을 기본으로 하는 이온성 액체(Ionic LiquidsTM)라고 하는 상온에서 액체 상태로 존재하는 솔트가 다양한 전기 화학소자의 비수계 전해질 솔트로써 주목을 받고 있다(Koch, et al., J. Electrochem. Soc., vol. 143, p155, 1996). 미국

특허 제5,965,054호(Coalent Associates, Inc.)에 의하면 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(EMIPF₆)와 같은 액체 솔트를 포함하는 전해질의 경우 높은 전도도(>13 mS/cm), 우수한 전기화학 안정성(>2.5V), 높은 솔트 농도(>1M), 높은 열적 안정성(>100℃), 그리고 활성 탄소 전극을 사용한 이중층 커패시터인 경우 높은 커패시턴스(>100F/g)를 나타낸다.

<16> 또한, 최근에 발표된 논문(A.B. McEwen et al., J. Electrochem. Soc., vol. 146, p1687, 1999)에서는 액체 솔트와 이를 다양한 카보네이트계 유기 용매와 혼합한 전해질의 특성을 발표하였다. 이러한 전해질은 더욱 특성이 향상되어 이온 전도도(60 mS/cm), 우수한 전기화학 안정성(20uA/cm²에서 >4V), 높은 솔트 농도(>3M) 값을 나타내었다. 미국 특허 제5,973,913호에는 이러한 액체 솔트를 포함한 전해질을 전기화학 커패시터나 배터리와 같은 전기 저장 장치에 응용하여 높은 커패시턴스와 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다고 기재되어 있다.

<17> 리튬-설퍼 전지는 전해액으로 이용되는 솔트 및 유기용매의 종류와 구성에 따라 전지 특성이 크게 달라진다. 그럼에도 불구하고 상기 특허와 논문들에는 고용량과 우수한 고율 특성 및 저온특성을 보이는 리튬-설퍼 전지에 적합한 최적의 솔트 및 유기 용매의 종류와 구성에 대해서는 구체적으로 나타나 있지 않다. 특히 액체 솔트를 리튬-설퍼 전지에 적용한 개발 예는 전무한 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬-설퍼 전지의 용량 특성, 수명 특성, 고율 방전 특성 및 저온 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공하기 위한 것이다.

<19> 본 발명의 다른 목적은 고용량과 우수한 수명 특성, 고율 방전 특성 및 저온 특성을 가지는 리튬-설퍼 전지를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<20> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트 및 유기 양이온을 가지는 솔트를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다.

<21> 본 발명은 또한 황 원소, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐솔라이트(catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 양극;

<22> 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트 및 유기 양이온을 가지는 솔트를 포함하는 전해액; 및

<23> 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극

<24> 으로 이루어지는 리튬-설퍼 전지를 제공한다.

<25> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- <26> 리튬-설퍼 전지를 방전시키면, 양극에서 황 원소(S_8)가 환원되어 설��파이드(S^{2-}) 또는 폴리설��파이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)가 생성된다. 그러므로 리튬-설퍼 전지는 황 원소, 리튬 설��파이드(Li_2S), 또는 리튬 폴리설��파이드(Li_2S_n , $n = 2, 4, 6, 8$)를 양극 활물질로 사용한다. 이중 황은 극성이 작고, 리튬설��파이드나 리튬 폴리설��파이드는 극성이 큰 이온성 화합물이며, 리튬 설��파이드는 유기용매에 침전 상태로 존재하나 리튬 폴리설��파이드는 대체로 용해된 상태로 존재한다. 이러한 다양한 특성을 가지는 황계 물질이 전기 화학 반응을 원활히 수행하기 위해서는 이들 황계 물질을 잘 용해시키는 전해액을 선택하는 것이 중요하다. 종래의 리튬-설퍼 전지의 전해액으로는 유기 용매에 고체 상태의 리튬 솔트를 첨가하여 사용하고 있다.
- <27> 본 발명자는 황계 양극 활물질에 대한 용해도가 우수하고 높은 이온 전도도를 가지는 유기 양이온을 가지는 솔트와 리튬-설퍼 전지의 수명 특성 향상에서 상승효과 (synergic effect)를 나타내는 리튬 솔트의 조합을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.
- <28> 본 발명의 리튬-설퍼 전지에서는 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트 및 유기 양이온을 가지는 솔트를 포함하는 전해액을 사용한다.
- <29> 상기 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트로는 상기 리튬 양이온과 이미드계 음이온이 이온 결합하여 형성된 리튬 솔트이면 어느 것이든 사용될 수 있다. 상기 이미드계 음이온은 $N(C_xF_{2x+1}SO_2)^-(C_yF_{2y+1}SO_2)^-$ (여기서, x 및 y 는 자연수임)의 일반식으로 표현될 수 있으며, 이러한 이미드계 음이온의 바람직한 예로는 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, Beti), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 트리플루오로메탄설포닐이미드, 트리플루오로메틸설포닐이미드 등이 있으며, 이중에서 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드($N(C$

$2F_5SO_2)_2^-$, Beti)와 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im)가 가장 바람직하다.

<30> 상기 유기 양이온을 가지는 솔트는 리튬 양이온 대신 유기 양이온을 함유한다. 또한 증기압이 낮고 발화점 온도(flash point)가 매우 높고 비연소성을 가지므로 전지의 안전성을 향상시킬 수 있으며, 비부식성을 가지며, 기계적으로 안정한 필름 형태로 제조 가능한 장점이 있다. 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 솔트는 반데르 발스 부피가 100 \AA^3 이상의 큰 유기 양이온을 포함한다. 이러한 양이온의 반데르 발스 부피가 클수록 분자의 격자 에너지(lattice energy)가 감소하여 이온전도도가 우수하다. 본 발명의 전해액은 리튬-설퍼 전지의 황 이용률을 향상시킬 수 있다.

<31> 상기 유기 양이온을 포함하는 솔트는 넓은 온도 범위에서 액상으로 존재할 수 있으며, 특히 전지의 작동 온도에서 주로 액상으로 존재하여 용매를 첨가하지 않아도 리튬 솔트와 혼합하여 전해액으로 사용 가능하다. 본 발명에 사용되는 솔트는 100°C 이하의 온도에서 액상으로 존재하는 것이 바람직하고, 50°C 이하의 온도에서 액상으로 존재하는 것이 더 바람직하며, 25°C 이하의 온도에서 액상으로 존재하는 것이 가장 바람직하다. 적용방법에 따라 다른 온도에서 액상으로 존재하는 것도 사용 가능함은 물론이다.

<32> 상기 솔트의 유기 양이온으로는 헤테로 고리 화합물의 양이온이 바람직하다. 헤테로 고리 화합물의 헤테로 원자는 N, O, S 또는 이들의 조합에서 선택되며 헤테로 원자의 수는 1 내지 4개가 바람직하며, 1 내지 2개가 더 바람직하다. 이러한 헤테로 고리 화합물의 양이온에는 피리디늄(Pyridinium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 이미다졸륨(Imidazolium), 피라졸륨(Pyrazolium), 티아졸륨(Thiazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 및 트리아졸륨(Triazolium)

으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 또는 이들의 치환된 화합물의 양이온이 있다.
 이러한 화합물 중에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨(DMPI), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 등과 같은 이미다졸륨 화합물의 양이온이 바람직하게 사용될 수 있다.

<33> 상기 양이온과 결합하는 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, Beti), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, Im), 트리스(트리플루오로메틸설포닐메타이드($\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, Me), 트리플루오로메탄설포이미드, 트리플루오로메틸설포이미드, 트리플루오로메틸설포네이트, AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- 중 하나이다.

<34> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 솔트; 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드(EMIBeti), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(BMIPF₆) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기 양이온을 포함하는 솔트로 이루어진 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다.

<35> 본 발명의 바람직한 리튬-설퍼 전지용 전해액은 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트는 0.5 M 내지 2.0 M로 사용되고, 유기 양이온을 가지는 솔트는 0.2M 내지 1.0 M로 사용된다. 상기 범위 내로 리튬 솔트와 유기 양이온을 가지는 솔트를 혼합하여 사용하여야만 리튬-설퍼 전지의 수명 특성, 에너지 밀도 및 고율 특성을 향상시킬 수 있다.

<36> 본 발명의 전해액은 상기 리튬 솔트와 유기 양이온을 가지는 솔트의 혼합물에 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 용매로는 종래의 리튬-설퍼 전지에 사용되는 모

든 유기 용매가 사용가능하다. 이러한 유기 용매중 바람직한 예로 디메톡시에탄, 디옥솔란 등이 있다. 본 발명의 전해액중 유기 용매의 사용량은 50 내지 90 중량%인 것이 바람직하다. 디메톡시에탄의 경우에는 전체 전해액중 50 내지 90 부피%으로 사용되며, 50 내지 80 부피%로 사용되는 것이 더 바람직하다. 디옥솔란의 경우에는 전체 전해액중 50 내지 60 부피%로 사용되며, 50 내지 30 부피%로 사용되는 것이 바람직하다.

<37> 본 발명의 전해액에 사용되는 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<38> 약한 극성용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

<39> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.

- <40> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드 또는 디메틸 설펝사이드, 디메틸 설펝이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.
- <41> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- <42> 본 발명에 따른 리튬 설펝 전지(1)는 도 1에 도시된 바와 같이 양극(3), 음극(4), 및 상기 양극(3)과 음극(4) 사이에 위치한 세퍼레이터를 포함하는 전지 캔(5)을 포함한다. 상기 양극(3)과 음극(4) 사이에 유기 양이온을 포함하는 솔트 전해액을 주입하한다.
- <43> 본 발명의 리튬 설펝 전지의 양극(3)은 황 원소, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐소라이트(catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함한다.
- <44> 상기 양극(3)은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 합금, 또는 이들 금속을 포함하는 황 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 및 Hg로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 IIIA족 금속은 Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람

직하다. 상기 IVA족 금속은 Si, Ge, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

<45> 또한 전자가 양극 극판(3) 내에 원활하게 이동할 수 있도록 하는 전기 전도성 도전제를 더 포함할 수 있다. 상기 도전제로는 특히 한정하지 않으나, 흑연계 물질, 카본계 물질 등과 같은 전도성 물질 또는 전도성 고분자가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 흑연계 물질로는 KS 6(Timcal사 제품)가 있고 카본계 물질로는 수퍼 P(MMM사 제품), 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등이 있다. 상기 전도성 고분자의 예로는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등이 있다. 이들 전도성 도전제들은 단독으로 사용하거나 둘 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<46> 상기 양극 활물질은 바인더에 의하여 전류 집전체에 부착된다. 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

<47> 본 발명의 양극을 제조하기 위해서는 먼저, 슬러리를 제조하기 위한 용매에 바인더를 용해시킨 다음, 도전제를 분산시킨다. 슬러리를 제조하기 위한 용매로는 황-화합물, 바인더 및 도전제를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 대표적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이

소프로필알콜, 디메틸 포름아마이드 등을 사용할 수 있다. 다음으로 황계열 활물질과 첨가제를 상기 도전체가 분산된 슬러리에 다시 균일하게 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 슬러리에 포함되는 용매, 황 화합물 또는 선택적으로 첨가제의 양은 본 발명에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 슬러리의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다.

<48> 이와 같이 제조된 슬러리를 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극 극판(3)을 형성한 후 이를 전지(1) 조립에 사용한다. 슬러리는 점도 및 형성하고자 하는 양극 극판의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅하면 충분하다. 상기 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다. 탄소가 코팅된 알루미늄 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다.

<49> 본 발명의 리튬-설퍼 전지(1)의 음극(4)은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함한다.

<50> 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물

을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO_2), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

<51> 리튬 금속 표면에 무기질 보호막(protective layer), 유기질 보호막 또는 이들이 적층된 물질도 음극으로 사용될 수 있다. 상기 무기질 보호막으로는 Mg, Al, B, C, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포르 나이트라이드, 리튬 실리코노설파이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드 및 리튬 포스포설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진다. 상기 유기질 보호막으로는 폴리(p-페닐렌), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(2,5-에틸렌 비닐렌), 아세틸렌, 폴리(페리나프탈렌), 폴리아센, 및 폴리(나프탈렌-2,6-디일)로 이루어진 군에서 선택되는 도전성을 가지는 모노머, 올리고머 또는 고분자로 이루어진다.

<52> 또한, 리튬-설퍼 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

- <53> 리튬-설퍼 전지에서, 상기 극판의 기공도는 전해액의 함침량과 관련이 있으므로 매우 중요하다. 기공도가 너무 낮으면 국부적으로 방전이 일어남에 따라 리튬 폴리설퍼이드의 농도가 매우 높아져 침전이 너무 쉽게 형성됨에 따라 황의 이용율이 떨어질 가능성이 매우 높고, 기공도가 너무 높으면 합제 밀도가 낮아져 높은 용량의 전지를 제조하기 힘들다. 바람직한 양극 극판의 기공도는 전체 양극 극판 부피의 5 % 이상, 더욱 바람직하게는 10 % 이상, 가장 바람직하게는 15 내지 50 %이다.
- <54> 양극과 음극에 존재하는 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막이 사용된다.
- <55> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <56> (실시예 1)
- <57> LiSO_3CF_3 0.5 M과 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드 (EMIBeti) 0.32 M의 혼합물을 디메톡시에탄/디옥솔란(4/1의 부피비로 혼합)의 혼합용매에 첨가하여 전해액을 제조하였다.
- <58> 황 원소 67.5 중량%, 도전제로 케첸 블랙 11.4 중량% 및 바인더로 폴리에틸렌 옥사이드 21.1 중량%를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 리튬-황 전지용 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 탄소-코팅된 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 전류 집전체를 12시간 이상 60℃ 진공 오븐에서 건조하여 25 ×60mm 크기를 가진, 2 mAh/cm²의 양극판을 제조하였다. 양극판, 진공 건조된 세퍼레이터 및 음극으로 리튬

전극을 차례로 얹은 다음 파우치에 삽입한 후 상기 전해액을 파우치에 주입하였다. 전해액 주입 후 실링하여 파우치형 테스트 셀을 조립하였다.

<59> (실시예 2)

<60> LiSO_3CF_3 0.5 M과 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(BMIPF_6) 0.48 M의 혼합물을 디메톡시에탄/디옥솔란(4/1의 부피비로 혼합)의 혼합용매에 첨가하여 전해액을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<61> (실시예 3)

<62> $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.5 M과 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드(EMIBeti) 0.32 M의 혼합물을 디메톡시에탄/디옥솔란(4/1의 부피비로 혼합)의 혼합용매에 첨가하여 전해액을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<63> (실시예 4)

<64> $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.5 M과 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (BMIPF_6) 0.48 M 의 혼합물을 디메톡시에탄/디옥솔란(4/1의 부피비로 혼합)의 혼합용매에 첨가하여 전해액을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<65> (실시예 5)

<66> $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 0.5 M과 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드(EMIBeti) 0.32 M의 혼합물을 전해액으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<67> (실시예 6)

<68> $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 0.5 M과 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (BMIPF_6) 0.48 M 의 혼합물을 전해액으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<69> (비교예 1)

<70> 0.5 M LiSO_3CF_3 가 용해된 디메톡시에탄/디옥솔란을 4/1의 부피비로 혼합한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<71> (비교예 2)

<72> 0.5 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 가 용해된 디메톡시에탄/디옥솔란을 4/1의 부피비로 혼합한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<73> (비교예 3)

<74> 0.5 M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 가 용해된 디메톡시에탄/디옥솔란을 4/1의 부피비로 혼합한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<75> **수명 특성 평가**

<76> 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 테스트 셀의 수명 특성을 상온에서 평가하였다. 리튬-설퍼 전지의 경우 테스트 셀 제작시 충전상태이므로 우선 방전 전류밀도 0.2 mA/cm^2 로 1사이클 방전시켰다. 방전전류의 변화에 따라 용량 변화를 조사하기 위해 충전시 전류밀도는 0.4 mA/cm^2 로 동일하게 고정하고 방전 전류를 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 mA/cm^2 (각각의 C-rate는 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C)로 변화시키며 1 사이클씩 수행한 다음

1.0 mA/cm²(0.5C) 방전 전류를 고정하여 100 사이클 충방전을 수행하였다. 충방전시 컷-오프 전압은 1.5~2.8 V로 하였다.

<77> 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 셀의 사이클 횟수에 따른 수명 특성을 도 2에 나타내었다. 도 2에서 보는 바와 같이 실시예 1 및 2의 셀은 100 사이클 이후에도 비교예 1의 셀에 비하여 우수한 수명 특성을 유지하였다. 이로부터 본 발명에 따른 실시예의 셀은 설퍼 이용율이 우수하고 안정된 수명 특성을 보임을 알 수 있다.

<78> 평균 방전 특성 평가

<79> 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 셀에 대하여 컷-오프 전압을 1.8~2.8 V로 한 것을 제외하고 상기 수명 특성 평가와 동일한 방법으로 충방전을 실시하였다. 방전 전류가 1.0 mA/cm²(0.5C)일 때 실시예 1, 2 및 비교예 1의 방전특성 테스트 결과를 도 3에 도시하였다. 셀의 에너지 밀도(specific energy, mWh/g)는 평균 방전 전압과 방전용량을 측정하여 계산하였다. 도 3에서 x축은 에너지 밀도(평균 방전 전압×방전 용량), y축은 전압을 나타낸다.

<80> 도 3에 도시된 바와 같이 실시예 1 및 2의 셀이 비교예 1의 셀에 비하여 평균 방전 전압과 에너지 밀도가 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 셀은 저율에서 뿐만 아니라 고율에서도 방전 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

<81> 하기 참고예에서는 본 발명의 리튬-설퍼 전지의 전해액을 리튬 이온 전지에 적용하였을 경우의 전기화학적 특성을 평가하였다.

<82> (참고예 1)

- <83> 바인더(폴리비닐리덴 플루오라이드)를 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 제조한 바인더 용액에 도전제(수퍼 P) 및 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 인 LiCoO_2 양극 활물질을 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 양극 활물질/도전제/바인더의 중량비는 96/2/2로 하였다. 상기 슬러리를 탄소-코팅된 Al-포일에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 Al-포일을 12시간 이상 60°C 진공 오븐에서 건조하여 $25 \times 50\text{mm}^2$ 크기를 가진, 2 mAh/cm^2 의 양극판을 제조하였다. 양극판, 진공 건조된 세퍼레이터 및 음극으로 리튬 전극을 차례로 얹은 다음 파우치에 삽입하였다. 전해액으로 $0.5 \text{ M LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(부피비: 1/1)의 혼합 용액을 사용하여 파우치형 리튬 이온 셀을 제조하였다.
- <84> (참고예 2)
- <85> 전해액으로 LiSO_3CF_3 0.5 M 과 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (BMIPF_6) 0.48 M 의 혼합물을 디메톡시에탄/디옥솔란(4/1의 부피비로 혼합)의 혼합용매에 첨가하여 제조된 조성물을 사용한 것을 제외하고 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 리튬 이온 셀을 제조하였다.
- <86> (참고예 3)
- <87> 전해액으로 LiSO_3CF_3 0.5 M 과 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (BMIPF_6) 0.48M 의 혼합물을 사용한 것을 제외하고 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 리튬 이온 셀을 제조하였다.
- <88> 상기 참고예 2 내지 3에 따른 리튬 이온 셀은 카보네이트계 용매를 전해액으로 사용한 참고예 1에 따른 리튬 이온 셀의 방전 용량의 20% 미만인 것으로 나타났으며, 상기 실시예에 따른 셀의 방전 용량의 약 10% 미만인 것으로 나타났다. 즉 리튬-설퍼 전지

의 특성을 개선시키는 전해액이 리튬 이온 전지에서는 그러한 특성을 나타내지 못함을 확인할 수 있다. 따라서 리튬 이온 전지와 리튬-설퍼 전지는 전기화학반응에 참여하는 활물질이 서로 다름에 따라 서로 다른 전해액 특성을 요구하는 것으로 보인다.

【발명의 효과】

<89> 본 발명의 리튬 설퍼 전지는 전해액으로 리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트와 유기 양이온을 가지는 솔트의 혼합물을 사용하여 설퍼의 이용률이 우수하여 수명과 방전 특성(방전용량 및 평균 방전 전압) 및 에너지 밀도가 기존의 전해액을 사용한 전지에 비하여 월등히 우수하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

리튬 양이온과 이미드계 음이온을 포함하는 리튬 솔트; 및 유기 양이온을 가지는 솔트를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트의 이미드계 음이온은 $N(C_xF_{2x+1}SO_2)^-(C_yF_{2y+1}SO_2)^-$ (여기서, x 및 y는 자연수임)로 나타내어지는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트의 이미드계 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐) 이미드($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, Bet i), 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 트리플루오로메탄설포이미드, 및 트리플루오로메틸설포이미드로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트가 100℃ 이하의 온도에서 액상으로 존재하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트가 100Å³ 이상의 반데르 발스 부피를 가지는 유기 양이온을 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트가 헥테로 고리 화합물의 양이온을 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 헥테로 고리 화합물이 N, O, S 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헥테로 원자를 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 8】

제6항에 있어서, 상기 헥테로 고리 화합물이 1 내지 4개의 헥테로 원자를 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 9】

제6항에 있어서, 상기 헥테로 고리 화합물의 양이온에는 피리디늄(Pyridinium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 이미다졸륨(Imidazolium), 피라졸륨(Pyrazolium), 티아졸륨(Thiazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 및 트리아졸륨(Triazolium)으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 또는 이들의 치환된 화합물의 양이온인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트가 이미다졸륨 화합물의 양이온을 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 이미다졸류 화합물이 1-에틸-3-메틸이미다졸류(EMI), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸류(DPMI), 및 1-부틸-3-메틸이미다졸류(BMI)으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트가 유기 양이온에 결합되는 음이온을 더 포함하고, 상기 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드 ($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, Beti), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 트리스(트리플루오로메틸설포닐메타이드)($C(CF_3SO_2)_2^-$, Me), 트리플루오로메탄설포이미드, 트리플루오로메틸설포이미드, 트리플루오로메틸설포네이트, AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , 및 BF_4^- 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트는 $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기 양이온을 가지는 솔트는 1-에틸-3-메틸이미다졸류 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드(EMIBeti), 1-부틸-3-메틸이미다졸류 헥사플루오로포스페이트(BMIPF₆) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트는 0.5 M 내지 2.0 M로 사용되고, 유기 양이온을 가지는 솔트는 0.2M 내지 1.0 M로 사용되는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

**【청구항 15】**

제1항에 있어서, 상기 전해액이 유기 용매를 더 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 유기용매는 디메톡시에탄, 디옥솔란 또는 이들의 혼합용매인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 유기용매는 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 혼합한 용매인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 및 비환형 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 및 설파이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-설퍼 전지용 전해액.

**【청구항 19】**

황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 양극;

제 1항 내지 제18항에 따른 전해액;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극

으로 이루어지는 리튬-설퍼 전지.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 상기 양극 활물질은 황 원소, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐소라이트 (catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질인 리튬-설퍼 전지.

【청구항 21】

제19항에 있어서, 상기 양극이 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 합금, 또는 이들 금속을 포함하는 황 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬-설퍼 전지.

【청구항 22】

제21항에 있어서, 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 및 Hg로 이루어진 군

에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 IIIA족 금속은 Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 IVA족 금속은 Si, Ge, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 리튬-설퍼 전지.

【청구항 23】

제19항에 있어서, 상기 양극이 전자의 원활한 이동을 돕는 전기 전도성 도전체를 더 포함하는 리튬-설퍼 전지.

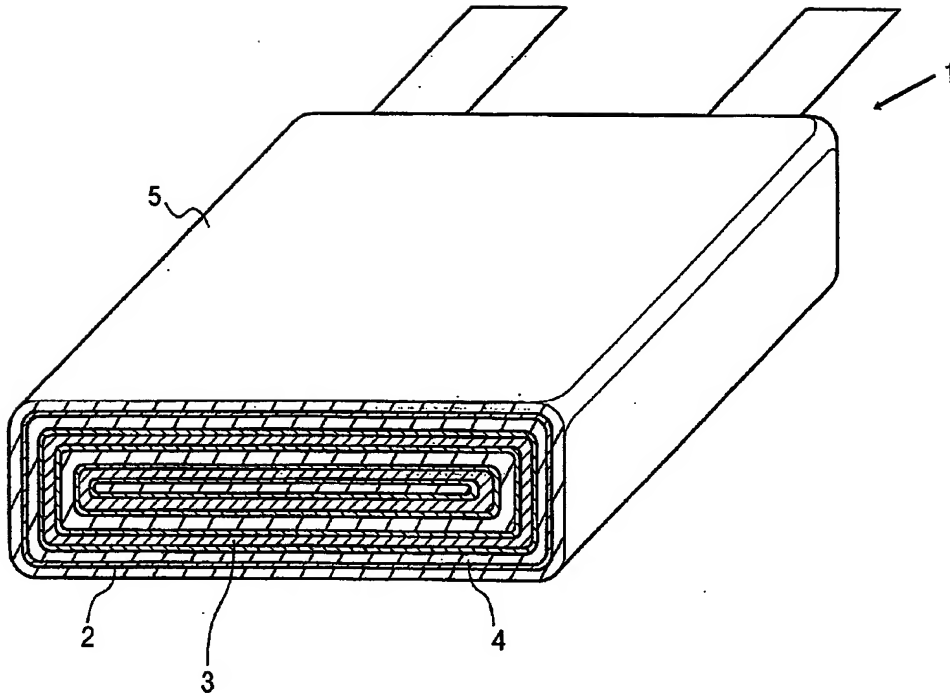
【청구항 24】

제19항에 있어서, 상기 양극이 전류 집전체 및 양극 활물질을 상기 전류 집전체에 부착시키는 바인더를 더 포함하고,

상기 바인더는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 및 이들의 유도체, 블렌드, 또는 코폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬-설퍼 전지.

【도면】

【도 1】





【도 2】

